





NEW SOLUBLE POLYIMIDE SILOXANE AND ITS MANUFACTURE AND USE

Patent number: JP2036232
Publication date: 1990-02-06
Inventor: CHIYUN JIEI RII
Applicant: OCCIDENTAL CHEM CORP
Classification:
- **international:** C08G73/10; C08J5/18; D01F6/74; D06M15/643
- **european:**
Application number: JP19890030911 19890209
Priority number(s): US19880153898 19880209

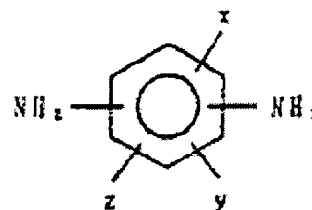
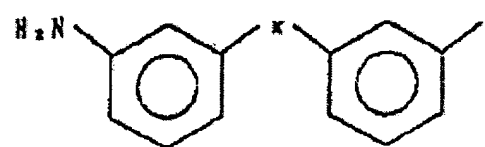
Also published

 EP03280
 US48534
 EP03280
 EP03280

Abstract not available for JP2036232

Abstract of correspondent: **EP0328027**

Substantially fully imidized polyimidesiloxanes which are based on a mixture consisting essentially of a biphenyl tetracarboxylic dianhydride and a benzophenone tetracarboxylic dianhydride, are soluble in diglyme which gives them particular utility in the micro-electronics industry. The polymers are prepared from the mixture of dianhydrides, a difunctional siloxane monomer and an organic diamine. Diamines can be used to provide an asymmetrical structure in the polyimidesiloxane polymer chain. The polyimidesiloxane can be prepared with functional groups which render them directly curable. The polyimidesiloxanes can also be prepared with functional groups which when reacted with an unsaturated compound renders the polymers curable. The products of the invention can be used in the form of solutions in the micro-electronic industry. The polymers can also be used in wire and cable coating and to prepare films, fibers, and molded and extruded articles.



⑫ 公開特許公報(A)

平2-36232

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月6日

C 08 G 73/10
C 08 J 5/18
D 01 F 6/74
D 06 M 15/643

NTF
CEZ

Z

8830-4 J
8720-4 F
6791-4 L
7438-4 L

審査請求 未請求 請求項の数 71 (全19頁)

⑭ 発明の名称 新規な可溶性ポリイミドシロキサン及びそれらの製造方法並びに使用
方法

⑯ 特 願 平1-30911

⑰ 出 願 平1(1989)2月9日

優先権主張 ⑱ 1988年2月9日 ⑲ 米国(US) ⑳ 153898

㉑ 発 明 者 チュン ジエイ リー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 イースト アムハース
ト ブランテーション コート 121

㉒ 出 願 人 オクシデンタル ケミ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14302 ナイアガラ
カル コーポレーション フォールズ バツファロー アベニュー アット フォー
ン ティセブンス ストリート (番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外 8 名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 新規な可溶性ポリイミドシロキ
サン及びそれらの製造方法並び
に使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) 有機ジ酸無水物、二官能シロキサンモノマー、
及び有機ジアミンの反応生成物を含む実質的に
充分イミド化されたポリイミドシロキサンに於
いて、

ポリイミドシロキサンがジグライムに可溶性
であり、有機ジ酸無水物がビス(ジカルボキシ
フェニル)ヘキサフルオロプロベンジ酸無水物
を含むことを特徴とする、上記のポリイミドシ
ロキサン。

(2) 有機ジ酸無水物が2, 2-ビス(3', 4'-
ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロ
ベンジ酸無水物である請求項(1)記載のポリイ
ミド。

(3) オキシジフタル酸無水物を更に含み、ビス
(ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロ

ベンジ酸無水物対オキシジフタル酸無水物のモ
ル比が前者約9部対後者1部～前者約0.1部対
後者1部の範囲内である、請求項(1)記載のポリ
イミドシロキサン。

(4) オキシジフタル酸無水物が4, 4'-オキシ
ジフタル酸無水物である、請求項(3)記載のポリ
イミドシロキサン。

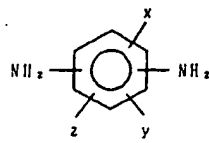
(5) ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を更に
含み、ビス(ジカルボキシフェニル)ヘキサフ
ルオロプロベンジ酸無水物対ビフェニルテトラ
カルボン酸ジ無水物のモル比が前者9部対後者
1部～前者約0.5部対後者1部の範囲内である、
請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

(6) ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物が3,
3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸
ジ無水物である、請求項(5)記載のポリイミドシ
ロキサン。

(7) 有機ジアミンがポリイミドシロキサンポリマ
ー鎖中に非対称構造を与える、請求項(1)記載の
ポリイミドシロキサン。

(8) 有機ジアミンが、

式



(式中、x、y及びzは、x、y及びzの全部が水素ではないという条件で、独立に水素、ハロゲン、1～12個の炭素原子のアルキルもしくはハロゲン化アルキルまたは6～12個の炭素原子のアリールもしくはハロゲン化アリールである)を有する、請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

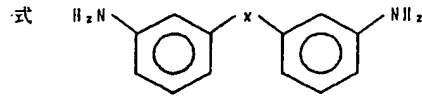
(9) x、y及びzが独立に水素、ハロゲン、1～12個の炭素原子のアルキルまたは6～12個の炭素原子のアリールから選ばれ、但しx、y及びzの全部は水素ではない、請求項(8)記載のポリイミドシロキサン。

(10) 有機ジアミンが2,4-トリルジアミン、2,6-トリルジアミンまたはこれらの混合物であ

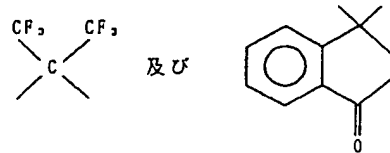
る請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

(11) 有機ジアミンが約80重量%の2,4-トリルジアミン及び約20重量%の2,6-トリルジアミンの混合物である請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

(12) 有機ジアミンが、



(式中、xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、



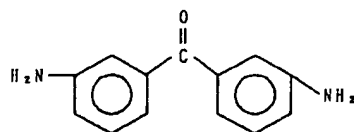
である)を有する、請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

(13) 有機ジアミンがp,p'-オキシジアニリン、または、m,m'-メチレンジアニリンである、請求項(12)記載のポリイミドシロキサン。

(14) 有機ジアミンが3,3'-スルホンジアニリンである請求項(12)記載のポリイミドシロキサン。

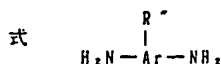
(15) 有機ジアミンが、

式



を有する、請求項(11)記載のポリイミドシロキサン。

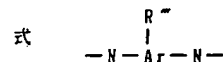
(16) 有機ジアミンの少なくとも一部が



(式中、Arは芳香族基であり、R''はヒドロキシル、カルボキシル、またはヒドロチオール(の少なくとも一つである)を有する、請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

(17) R''がカルボキシルである、請求項(16)記載のポリイミドシロキサン。

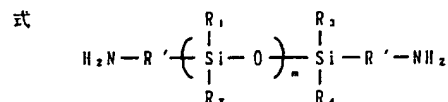
(18) 有機ジアミン成分の少なくとも一部が、



(式中、Arが芳香族基であり、R'''がアクリル含有基、エチレン含有基またはアセチレン含有基の少なくとも一つである)を有する、請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

(19) シロキサンモノマーがシロキサンジアミンである請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

(20) シロキサンジアミンが、



(式中、R'は独立に1～12個の炭素原子の置換もしくは無置換の脂肪族二官能基または6～10個の置換もしくは無置換の芳香族二官能基から選ばれ、R1、R2、R3及びR4の一

つ以上がビニル基、ヒドロキシル基、アクリル含有基、エチレン含有基、またはアセチレン含有基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の残部が独立に1~12個の炭素原子の置換もしくはは無置換の脂肪族一官能基または6~10個の炭素原子の置換もしくはは無置換の芳香族一官能基から選ばれ、 m は約5~200の数である)を有する、請求項(24)記載のポリイミドシロキサン。

(21) R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 がメチル基である、請求項(24)記載のポリイミドシロキサン。

(22) R' が $(-CH_2-)$ である、請求項(21)記載のポリイミドシロキサン。

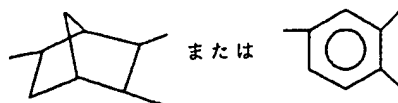
(23) 上記の式のシロキサンジアミンの少なくとも一部は、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の少なくとも一つがヒドロキシルまたはビニルから選ばれた基であるジアミンを含む、請求項(24)記載のポリイミドシロキサン。

(24) R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の少なくとも一つがビニルであり、残部がメチル基である、請求項(23)記載のポリイミドシロキサン。

(式中、 R は1~12個の炭素原子の置換もしくはは無置換の脂肪族三官能基または6~10個の炭素原子の置換もしくはは無置換の芳香族三官能基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の一つ以上がハロゲン、ハイドライド(H)、ビニル基、ヒドロキシル基、アクリル含有基、エチレン含有基、またはアセチレン含有基であってもよく、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の残部が独立に1~12個の炭素原子の置換もしくはは無置換の脂肪族一官能基または6~10個の炭素原子の置換もしくはは無置換の芳香族一官能基から選ばれ、 m が約5~50である)を有する、請求項(28)記載のポリイミドシロキサン。

(30) R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 がメチル基である、請求項(29)記載のポリイミドシロキサン。

(31) R が



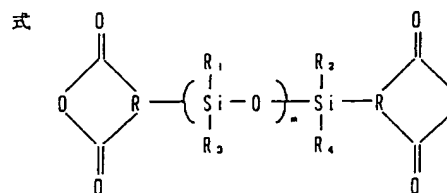
(25) R' が $(-CH_2-)$ である、請求項(24)記載のポリイミドシロキサン。

(26) 上記の式のシロキサンジアミンの少なくとも一部は、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の少なくとも一つがアクリル含有基、エチレン含有基、またはアセチレン含有基から選ばれたシロキサンジアミン成分を含む、請求項(24)記載のポリイミドシロキサン。

(27) アクリル含有基を含む、請求項(26)記載のポリイミドシロキサン。

(28) シロキサンモノマーがシロキサンジ酸無水物である、請求項(1)記載のポリイミドシロキサン。

(29) シロキサンジ酸無水物が、

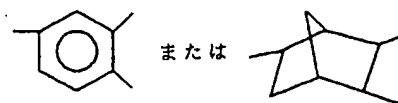


である、請求項(30)記載のポリイミドシロキサン。

(32) 上記の式のシロキサンジ酸無水物の少なくとも一部は、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の少なくとも一つがハイドライド(H)、ハロゲン、ヒドロキシルまたはビニルから選ばれた基であるジ酸無水物を含む、請求項(29)記載のポリイミドシロキサン。

(33) R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の少なくとも一つがビニルであり、残部がメチル基である、請求項(32)記載のポリイミドシロキサン。

(34) R が



である、請求項(33)記載のポリイミドシロキサン。

(35) 上記の式のシロキサンジ酸無水物成分の少なくとも一部は、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 の少なくとも一つがアクリル基、エチレン基また

はアセチレン基から選ばれた基であるシロキサンジ酸無水物成分を含む、請求項(29)記載のポリイミドシロキサン。

(36) アクリル含有基を含む、請求項(35)記載のポリイミドシロキサン。

(37) 有機ジアミン、二官能シロキサンモノマー、及びビス(ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロベンジ酸無水物を含む有機ジ酸無水物を反応させることを特徴とする、ジグリムに可溶性であるポリイミドシロキサンの製造方法。

(38) 反応混合物が更にオキシフタル酸無水物を含む、請求項(37)記載の方法。

(39) 反応混合物が更にビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を含む、請求項(37)記載の方法。

(40) 反応がポリイミドシロキサン用溶媒中で行なわれる、請求項(37)記載の方法。

(41) 溶媒がジグリム、トリグリム、1-メチル-2-ピロリジノン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、フェノール類またはこれらの混合物から選ばれる請求項(40)記載の方法。

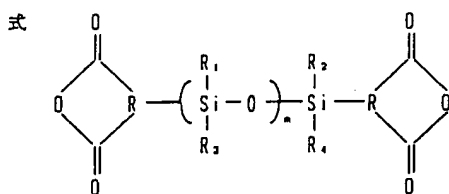
ある、請求項(37)記載の方法。

(44) R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がメチル基である、請求項(43)記載の方法。

(45) R' が $(-CH_2-)_n$ である、請求項(44)記載の方法。

(46) シロキサンモノマーがシロキサンジ酸無水物である、請求項(37)記載の方法。

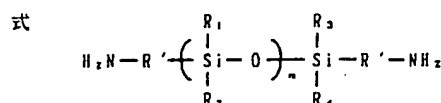
(47) シロキサンモノマーが、



(式中、1～12個の炭素原子の置換もしくは無置換の脂肪族三官能基または6～10個の炭素原子の置換もしくは無置換の芳香族三官能基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の一つ以上がハロゲン、ヒドライド(H)、ビニル基、

(42) シロキサンモノマーがシロキサンジアミンである、請求項(37)記載の方法。

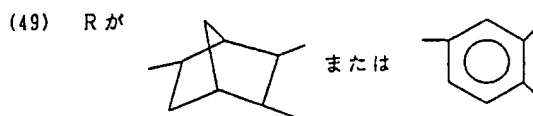
(43) シロキサンモノマーが、



(式中、 R' は独立に1～12個の炭素原子の置換もしくは無置換の脂肪族二官能基または6～10個の炭素原子の置換もしくは無置換の芳香族二官能基から選ばれ、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の一つ以上がビニル基、ヒドロキシル基、アクリル含有基、エチレン含有基またはアセチレン含有基であってもよく、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の残部が独立に1～12個の炭素原子の置換もしくは無置換の脂肪族一官能基または6～10個の炭素原子の置換もしくは無置換の芳香族一官能基から選ばれ、 m が約5～約50の整数である)を有するシロキサンジアミンで

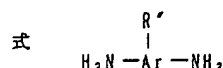
ヒドロキシル基、アクリル含有基、エチレン含有基、またはアセチレン含有基であってもよく、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の残部が独立に1～12個の炭素原子の置換もしくは無置換の脂肪族一官能基または6～10個の炭素原子の置換もしくは無置換の芳香族一官能基から選ばれ、 m が約5～約50である)を有する、シロキサンジ酸無水物である、請求項(46)記載の方法。

(48) R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がメチル基である、請求項(47)記載の方法。



である、請求項(48)記載の方法。

(50) 有機ジアミンの少なくとも一部が、



(式中、Arは芳香族基であり、 R' がヒドロキ

シル、カルボキシル、またはヒドロチオールの少なくとも一つである)を有する、請求項(37)記載の方法。

(51) R' がカルボキシルである、請求項(50)記載の方法。

(52) 上記の式のシロキサンジアミンの少なくとも一部は、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも一つがヒドロキシルまたはビニルから選ばれた基であるジアミンを含む、請求項(43)記載の方法。

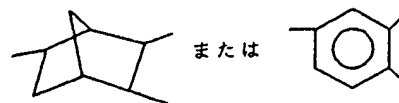
(53) R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも一つがビニル基であり、残部がメチル基である、請求項(52)記載の方法。

(54) R' が $(-CH_2-)_3$ である、請求項(53)記載の方法。

(55) 上記の式のシロキサンジ酸無水物の少なくとも一部は、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも一つがハイドライド(H)、ハロゲン、ヒドロキシル、またはビニルから選ばれた基であるジ酸無水物を含む、請求項(47)記載の方法。

(56) R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも一つがビニルであり、残部がメチル基である、請求項(55)記載の方法。

(57) R が



である、請求項(56)記載の方法。

(58) 上記の方法の生成物がアクリル含有基、エチレン含有基またはアセチレン含有基の少なくとも一つを含む化合物と反応させられる、請求項(50)記載の方法。

(59) 上記の方法の生成物がアクリル含有基、エチレン含有基またはアセチレン含有基の少なくとも一つを含む化合物と反応させられる、請求項(52)記載の方法。

(60) 上記の方法の生成物がアクリル含有基、エチレン含有基またはアセチレン含有基の少なくとも一つを含む化合物と反応させられる、請求項(55)記載の方法。

(61) ポリイミドシロキサン用溶媒中に溶解された請求項(1)記載のポリイミドシロキサンを含むことを特許とする溶液。

(62) 溶媒がジグリム、トリグリム、1-メチル-2-ピロリジノン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、フェノール類または塩素化溶媒から選ばれる、請求項(61)記載の溶液。

(63) 請求項(1)記載のポリイミドシロキサンで被覆された基材を含むことを特徴とする物品。

(64) 基材がワイヤーまたはケーブルである、請求項(63)記載の物品。

(65) 請求項(1)記載のポリイミドシロキサンから製造されたフィルム。

(66) 請求項(1)記載のポリイミドシロキサンから製造された繊維。

(67) 請求項(1)記載のポリイミドシロキサンから製造された成形品。

(68) 請求項(1)記載のポリイミドシロキサンから製造された押出成形品。

(69) 請求項(1)の硬化組成物。

(70) 請求項(26)の硬化組成物。

(71) 請求項(35)の硬化組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の産業上の利用分野)

本発明は、新規な可溶性のポリイミドシロキサン及びそれらの製造方法及び使用方法に関する。

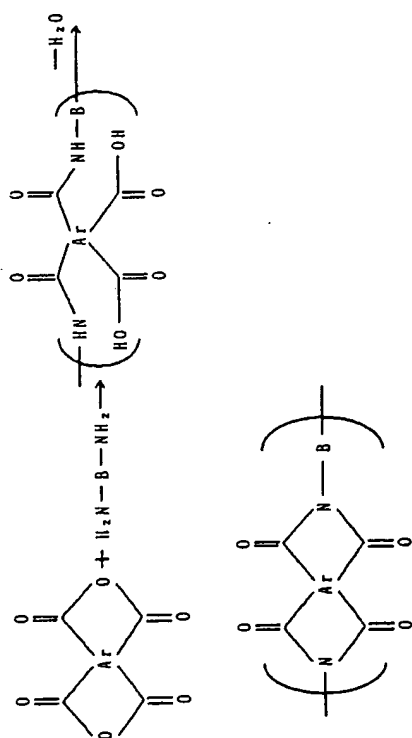
(従来技術とその問題点)

ポリイミドとして知られるポリマー類は、その良好な熱安定性とガラス転移温度により測定されるように高い使用温度との組合せについて知られるようになってきた。このようなポリイミドの特に有用な型はポリイミドシロキサンとして知られる。

それらの性質の組合せにより、ポリイミドシロキサンは電気用途、特にコンピューター工業の超小形電子部品に使用されてきた。

既知のポリイミドシロキサンの殆どはマイクロエレクトロニクス工業に於いて使用される時溶媒に不溶性または難溶性であるため、改良された溶解性並びに耐熱性と高い使用温度との一層良好なバランスを有するポリイミドシロキサンに対する多大な要望がある。

ポリイミドをつくるための化学は約1960年以來公知であった。構造的に簡単なポリイミドはジアミンをジ酸無水物と反応させることにより調製し得る。



第一工程、即ち重縮合反応は、室温でさえ加水分解に対し不安定であるポリアミド酸を生じる。第二工程、即ちイミド化反応は、種々の用途に所望な安定なポリイミドを生成する。

ポリイミドシロキサンは、有機モノマーと共にシロキサンジアミンまたはシロキサンジ酸無水物を用いる反応により調製し得る。またポリイミドシロキサンは、有機モノマーを用いずにシロキサンジアミン及びシロキサンジ酸無水物から調製し得る。

第一のポリイミドシロキサンは、1966年にピロメリット酸ジ無水物(PMDAと称する)を1,3-ビス-(アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンと反応させることにより調製された(V.H.クッカーツ(Kuckertz)著、Macromol. Chem. 98巻、101~108頁、1966年を参照のこと)。このポリイミドシロキサンは結晶物質であり、溶媒により可撓性フィルムに注型し得ない。ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物(BTDAと称する)及び α, ω

ージアミノオルガノポリシロキサンとの反応から誘導されるポリイミドシロキサンは、米国特許第3,325,450号に於いて1967年にゼネラル・エレクトリック (General Electric) 社により開示された。また α , ω -ジアミノオルガノポリシロキサン及びジエーテルジ酸無水物 (DEDAと称する) を含むポリイミドシロキサンが米国特許第3,847,867号に開示されている。

これらのBTDA及びDEDAを含むポリイミドシロキサンは全て無定形物質である。それらは100℃以下のガラス転移温度を有し、それ故約200℃までのこれらのポリマーの優れた熱安定性にかかわらず極めて制限された上限の使用温度を有する。

有機モノマー及びシロキサンモノマーの両者を含むポリイミドシロキサンがPMDA含有ポリマー (特開昭第58-7473号及び同第58-13631号を参照のこと)、BTDA含有コポリマー (米国特許第3,553,282号及び同第4,404,350号を参照のこと)、及びジエー

テルジ酸無水物含有コポリマー (米国特許第3,847,867号を参照のこと) に関して報告されている。これらのPMDA含有ポリイミドシロキサンは溶媒に可溶性ではない。BTDA含有ポリイミドシロキサンは、普通N-メチルピロリドン (NMPと称する) として知られる1-メチル-2-ピロリジノン、フェノール、またはクレゾール等の如き、高沸点もしくは毒性の溶媒にわずかに可溶性である。更にまた、ジエーテルジ酸無水物含有ポリイミドシロキサンはジクロロベンゼン及びジクロロメタンの如き塩素化溶媒に可溶性である。これらのフェノール化合物及び塩素化化合物は腐蝕性でしかも非常に毒性であるので、ポリイミドシロキサンは被覆用途、特に感熱性電気装置に於いて制限された用途を有していた。これはまたNMP可溶性ポリイミドシロキサンが通常少なくとも30分間350℃に加熱されてミクロンの膜厚を有するフィルム中に残留する溶媒を全て除去しなければならないという事実による。

ポリイミドポリシロキサンのポリアミド酸の殆

どが可溶性であるという事実にかかわらず、ごくわずかのポリイミドシロキサンが1-メチル-2-ピロリジノン (NMP) の如き高沸点で比較的毒性の溶媒中に可溶性である。被覆用途に於けるポリアミド酸の使用は多くの欠点を有している。第一に、ひき続く基材上のイミド化反応は水を生じる。それ故、それは極めて薄膜の被覆物であってボイドのない性質が性能に重要ではない被覆物にのみ使用し得る。第二に、NMPの如き高沸点の極性溶媒の除去はミクロンの厚さのフィルムであっても約30分間で350℃程度に高い温度を必要とする。この乾燥方法はエネルギーを増大するのみならず、或種の感熱性電気装置または基材には許容し得ない。更に、ポリアミド酸溶液は冷却温度 (< 4℃) で貯蔵しなければならず、それは極めて短い貯蔵寿命 (約3ヶ月) を有している。最後に、十分にイミド化されたポリイミドシロキサンのみが押出成形及び射出成形の如き熔融処理に対して熱的に安定である。可溶性ポリイミドシロキサンは溶媒中で約160~170℃の温

度で充分イミド化することができ、一方固体状態の不溶性ポリイミドシロキサンのイミド化は200~250℃程度に高いことがあるガラス転移温度より50℃高い温度を必要とすることがある。熔融処理法による充分イミド化されていないポリイミドシロキサンの成形は生成物中にボイドを生じ、しばしば望ましくない。

米国特許第4,290,936号はフェノールまたはハロゲン化フェノール化合物の存在下でビフェニルテトラカルボン酸と少なくとも50%のジアミノジフェニルエーテルを含む芳香族ジアミン成分とを反応させることによるポリイミドの調製を記載している。ベンゾフェノンテトラカルボン酸を含む追加のジ酸がまた使用し得る。シロキサンは開示されておらず、その結果ポリイミドシロキサンは生成されない。

米国特許第4,520,075号はビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物に基きポリイミドシロキサンが部分イミド化されるジグライム可溶性ポリイミドシロキサンを記載している。相当するポリア

ミド酸及び充分にイミド化された生成物は不溶性である。ポリイミドシロキサン前駆体は、被覆用途に使用される時には、イミド化されついで溶媒が350℃または400℃程度の高温で30分間で除去されなければならない。高温の使用は感熱性半導体装置並びにハイブリッド回路に於いてそれらの用途を制限した。加えて、これらの前駆体は室温で加水分解に対して不安定であり4℃の冷却温度でさえも約3ヶ月のごく限られた貯蔵寿命を有している。更に、これらの前駆体はイミド化中に水を生じるか、あるいは膜厚が数ミクロンメートルを越える(>20μm)時、被覆物中に泡を生じる。ポリイミドシロキサン前駆体は薄膜用途には有用ではない。ジアミノシロキサンは全ジアミノ化合物の1~4モル%の量で使用される。通常の使用は60モル%程度までの全ジアミノ成分を基準として少なくとも約15モル%のシロキサン成分である。

米国特許第4,634,760号はビスフェニルテトラカルボン酸ジ無水物とベンゾフェノンテトラカ

ルボン酸ジ無水物、オキシジフルタル酸無水物または同特許の1欄60行~3欄5行に開示される種々のその他のジ酸無水物であってもよい第二の酸無水物とに基くポリイミドに関する。この特許は1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを含む種々のジアミンの使用を開示しているが、ジグライム可溶性ポリイミドシロキサンを製造することを開示していない。

米国特許第4,586,997号及び同第4,670,497号に開示されているような、或種のジエーテルジ酸無水物含有ポリイミドシロキサンはジグライム(Tb=162℃)に可溶性でありテトラヒドロフラン(Tb=60℃)にわずかに可溶性であり得るが、これらのポリイミドシロキサンのいずれもが被覆工業に最も使用される溶媒の一つであるメチルエチルケトン(Tb=80℃)の如き溶媒に可溶性ではない。しかしながら、これらのポリイミドシロキサンは全て比較的低いガラス転移温度(約125℃~150℃以下)及び限られた熱安定性(フィルム可撓性及び一体性を保持して350℃

ノ0.5時間)を有する。ジグライムまたはメチルエチルケトンの如き無毒性で低沸点の溶媒に可溶性である熱安定性のポリイミドシロキサンはこれらのジエーテルジ酸無水物から容易に得ることができない。

ベーカー(Berger)の米国特許第4,395,527号は、ポリイミドシロキサンを製造するのに有用な多数の種々の成分を開示している。この特許に於いて、BPDA及びBTDAの両者が有用なジ酸無水物として開示されているが、米国特許第4,520,075号及び同第4,634,760号の特許権者の如きその他の研究者らは、BPDA及びBTDAの夫々の使用はジグライムに可溶性であるポリイミドシロキサンをもたらさないことを示した。更に、本発明に使用されるトリレンジアミンはこの引用特許に開示されていない。

米国特許第4,586,997号及び同第4,670,497号はジエーテルジ酸無水物、ジアミン及びα,ω-ジアミノシロキサンに基くポリイミドシロキサンを製造することの有用性を教示する。ベンゾフェ

ノンテトラカルボン酸ジ無水物(BTDAと称する)の使用が開示されているが、例示の実施例はBTDAに基くポリイミドがジグライムに可溶性ではないことを示す。また架橋ポリマーが開示されている。

下記の三つの米国特許は、ポリイミドの調製に於ける化合物2,2-ビス(3',4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパジ酸無水物(6FDAと称する)の使用を開示している。

米国特許第3,424,718号は実施例5に於いて化合物6FDA及びピロメリット酸ジ無水物を二つのジアミンと反応させることによるポリイミドの調製を開示している。これは特別の教示であるようであり、その結果この特許は6FDA単独または6FDAとその他の混合物の使用を開示していない。シロキサンは開示されておらず、その結果ポリイミドシロキサンは開示されていない。

米国特許第4,588,804号に於いて、ポリイミドは好ましくは二つのジ酸無水物を有機アミンと反応させることにより調製される。50~100

モル%の量で存在し得る第一のジ酸無水物は酸無水物含有環の間の共役を防止する二価の基であり脂肪族炭素-炭素結合または炭素-水素結合を含まない架橋員を有する。このような要件は化合物6FDAにより満たされる。存在し得るその他のジ酸無水物は、脂肪族炭素-炭素結合または炭素-水素結合を含有しない二価の基であり得る架橋員を有する。このような要件はベンゾフェノンジカルボン酸ジ無水物(BTDAと称する)により満たされる。その組成物は特別の要件を有するジアミンを必要とする。シロキサン化合物は開示されておらず、その結果この特許はポリイミドシロキサンの調製を教示していない。

米国特許第4,612,361号は式(A)、(B)の。

(式中、Aは特徴的な $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ 架橋を有する芳香族ビス(エーテル酸無水物)である)を有するポリイミドの調製を開示している。このような化合物のホストはこの特許の6欄29行~44行に開示されている。成分Bは6F-ジ酸無水物(6FDA)である。背景の開示がその特許の6

欄45行~68行に示されている。組成物は酸無水物と7欄5行~8欄14行に開示されているような有機ジアミンとの反応によりつくられる。化合物ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサンが8欄12行に付随的に開示されている。

本件出願人の米国特許出願第032,722号(1987年3月31日出願)は、オキシジフル酸無水物からつくられた充分にイミド化されたポリイミドシロキサンがジグライム、テトラヒドロフラン及びメチルエチルケトンの如き溶媒に可溶性であることを開示している。

本件出願人の本件出願と同日出願の特許出願はビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物とベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物との混合物からつくられた実質的に充分イミド化されたポリイミドシロキサンがジグライム、テトラヒドロフラン及びメチルエチルケトンの如き溶媒に可溶性であることを開示している。

本発明の目的の一つは、ジグライムの如き低沸点で非極性で無毒性の溶媒に可溶性である充分イ

ミド化されたポリイミドシロキサンを開発することである。本発明の別の目的は、一層安価で市販の有機モノマーに基く所望のポリイミドシロキサンを開発することである。本発明の別の目的は商業的に有用な大量生産に迅速にスケールアップし得る一層安価なポリイミドシロキサンを開発することである。本発明の別の目的は、価格に影響される用途またはケーブルジャケットに於いて有利で競争力のある性能/コストの立場、並びに3D成形ワイヤポート用途であって高容量及び低価格が必須である用途に使用し得る一層安価なポリイミドシロキサンを開発することである。

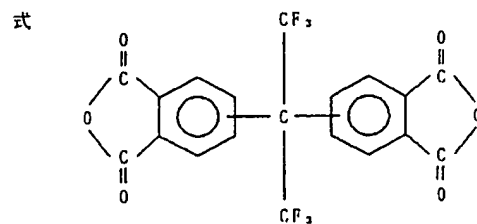
本発明の別の目的は、NMPの如き高沸点溶媒に可溶性であるのみならずジグライムまたはテトラヒドロフラン(THF)の如き低沸点の低毒性で一層極性がない溶媒にも可溶性である充分イミド化されたポリイミドシロキサンを提供することである。本発明の別の目的は、耐熱性とガラス転移温度で測定して高い使用温度との良好なバランスを有するポリイミドシロキサンを提供すること

である。

本発明の別の目的は、低い誘電率を有するポリイミドシロキサンを提供することである。

本発明の別の目的は、硬化性のポリイミドシロキサン及び架橋されたポリイミドシロキサンを提供することである。

(発明の要約)



を有するビス(ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロベンジ酸無水物に基く実質的に充分イミド化されたポリイミドシロキサンはジグライムに可溶性であり、これはそれらにマイクロエレクトロニクス工業に於ける特別な有用性を与える。ポリマーはジ酸無水物、二官能シロキサンモノマ

ー及び好ましくはポリイミドシロキサンポリマー鎖に非対称構造を与える有機ジアミンから調製される。

フッ素化ジ酸無水物はオキシジフタル酸無水物及びビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物の如きその他のジ酸無水物と混合して使用し得る。ジ酸無水物成分はジグリムに可溶性であるポリイミドシロキサンを与え得るものでなければならない。

本発明のポリイミドシロキサンは、それらを直接硬化性にする官能基を備えて調製し得る。またポリイミドシロキサンは不飽和化合物と反応せられる時にポリマーを硬化性にする官能基を備えて調製し得る。

本発明の生成物は、マイクロ電子工業に於いて溶液形態で使用し得る。またポリマーは、ワイヤー及びケーブルの被覆及びフィルム、繊維、及び成形品、押出成形品の製造に使用し得る。

(本発明の具体的な内容)

有機酸無水物

本発明はビス(ジカルボキシルフェニル)ヘキ

サフルオロプロベンジ酸無水物(6FDA)の使用が可溶性と熱的性質との特異な組合せを有する充分にイミド化されたポリイミドシロキサンを与えるという発見に基く。

2, 2-ビス(3', 4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロベンジ酸無水物(2, 2-3', 4'-F6DAと称する)はビロメリット酸ジ無水物系ポリマーをつくるのに有用であると報告されている公知の化合物である。例えば米国特許第3, 424, 718号(実施例5)を参照のこと。2, 2-3', 4'-F6DAは報告された操作、例えばオランダ特許出願第6, 406, 896号(1964年12月18日公開、(CA62:145856(1965年))の操作に従って当業者によりつくることができる。上記の操作は米国特許第4, 612, 361号に更に詳細に記載されている。

6FDAはオキシジフタル酸無水物(ODPA)及びビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物(BPDA)の如きその他のジ酸無水物と共に使用し得る。

オキシジフタル酸無水物は、3, 3'-オキシジフタル酸無水物、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、及び4, 4'-オキシジフタル酸無水物(4, 4'-ODPA)を含み、後者が最も好ましい化合物である。

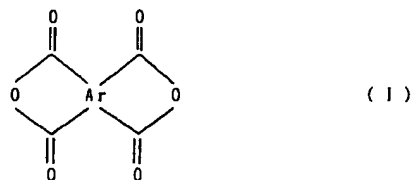
BPDAは2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物(3, 3', 4, 4'-BPDAと称する)を含み、後者が最も好ましい化合物である。

ODPAが使用される場合、モル比は一般に6FDA約9部対ODPA1部~6FDA約0.1部対ODPA1部の範囲内にある。BPDAが使用される場合、モル比は一般に6FDA約9部対BPDA1部~6FDA約0.5部対BPDA1部の範囲内にある。

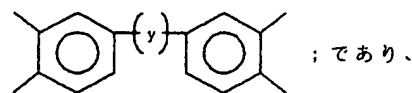
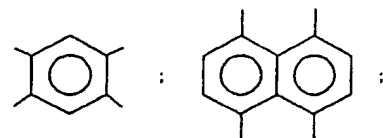
その他の有機ジ酸無水物は、6FDAに対し約5~約20重量%までの少比率で使用し得る。

その他の有機ジ酸無水物は、以下の一般式を有

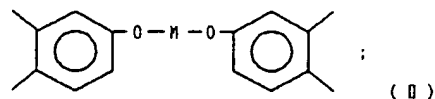
する化合物を含む。



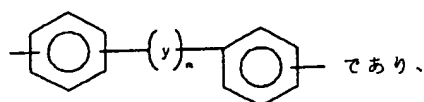
(式中、Arは



Yは—S—、、 C_nH_{2n} である。)



(式中、Mはフェニレンまたは

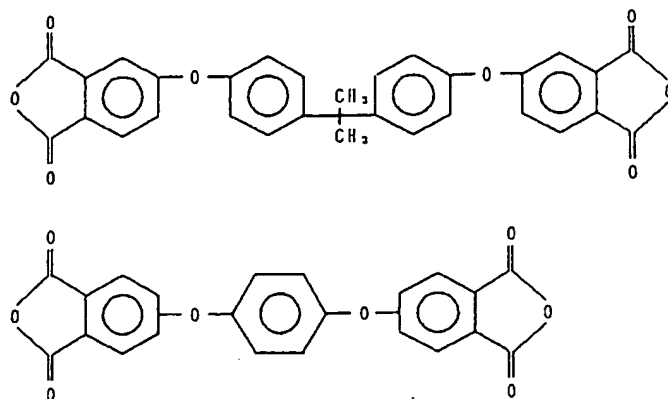


であり、
Yは $-\text{C}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ 、 $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}$ 、

$\text{C}(\text{CF}_3)_2$ であり、

$m = 0$ または 1)

特別の例は下記の式を有するジエーテルジ酸無水物である。



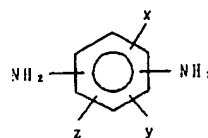
このようなその他のジ酸無水物のその他の例は米国特許第4,395,527号及び同第4,586,997号に開示されており、これらの開示は参考として本明細書に含まれる。しかしながら、これらのジ酸無水物の混入が生成ポリイミドシロキサンのNMPまたはジグライム中の溶解性をごくわずかに変え得るとしても、これらの変性ポリイミドシロキサンはMEKまたはTHFの如き溶媒に不溶性になることがある。これは、MEKの如き極めて低沸点

の無毒性溶媒が必要とされるそれらの用途を制限する。更にまた、式Ⅱのようなジエーテルジ酸無水物(DED A)の混入は本発明のポリイミドシロキサンのガラス転移温度及び熱安定性を低下し、それらの上限使用温度を制限する。かくして、約5重量%までのPMD A及び約20重量%までのジエーテルジ酸無水物(DED A)が本発明の組成物中に使用し得る。

有機ジアミン

ポリイミドシロキサン鎖中に非対称構造を与えるジアミンは、本発明の望ましく優れた性質をもつポリイミドシロキサンをつくるのにオキシジフタル酸無水物と組合せて特に有用であることがわかった。

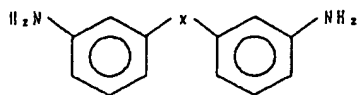
ポリイミドシロキサン鎖中に非対称構造を与える好適なジアミンは下記の式を有している。



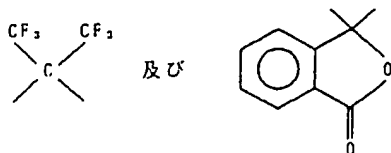
(式中、x、y及びzは、それらの全てが水素ではないという条件で、独立に水素、ハロゲン、1~12個の炭素原子のアルキルもしくはハロゲン化アルキルまたは6~12個の炭素原子のアリールもしくはハロゲン化アリールから選ばれる) 好ましいジアミンは少くとも一つの炭素原子を有する少くとも一つのアルキル基を有する。これらの例は2, 4-トリルジアミン、2, 5-トリルジアミン、2, 6-トリルジアミン、m-キシリルジアミン、2, 4-ジアミン-5-クロロトルエン、2, 4-ジアミン-6-クロロトルエン、トリフルオロメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、2, 4, 6-トリメチル、1, 3-ジアミノベンゼンである。

ポリマー鎖中で非対称であるその他の有用なジ

アミンは、下記の式をもつ化合物を含む。



(式中、x は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、



である)

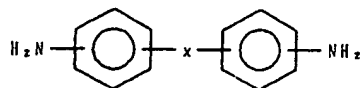
これらの例は m、m'-メチレンジアニリン、m、m'-スルホンジアニリン、o、o'-スルホンジアニリンである。

ポリイミドシロキサン中で非対称である別の好適なジアミンはジアミノアントラキノンである。

特に好ましいジアミンは 2,4-トリルジアミンと 2,6-トリルジアミンとの混合物、特に約 80 重量%の 2,4-トリルジアミンと約 20 重量%の 2,6-トリルジアミンとの市販の混合物である。

ポリマー鎖中で非対称ではないジアミンの約 25 重量%までの少量がポリイミドシロキサン組成物中に使用し得る。このようなその他のジアミンは米国特許第 4,395,527 号及び同第 4,586,997 号に開示されており、その開示は本明細書中に参考として含まれる。

このような補助のジアミンは、次式を有する。



(式中、x はジグリム、THK または MEK 中

の溶解性を保持するために $-\text{S}(=\text{O})_2-$ であることが好ましい。更に、x はまた NMP 中の溶解性のみを

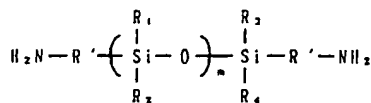
得るために $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、及び

$-\text{CH}_2-$ であってもよい。)

付加的な有機ジアミンは、熱安定性及びガラス転移温度の有利な組合せに影響せずに極めて少量で使用することができ、溶解性が見られる。

シロキサンモノマー

本発明に使用し得るシロキサンジアミノ化合物は次式を有する。



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は独立に 1 ~ 12 個の炭素原子の置換もしくは無置換の脂肪族の一価の基または 6 ~ 10 個の炭素原子の置換もしくは無置換の芳香族の一価の基である。)

好適な基は、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 、及び

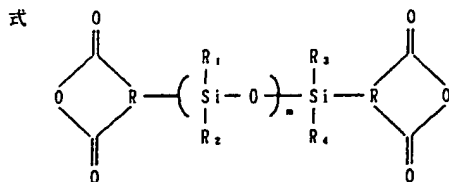
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ を含む。

R' は上記の型の二価の基である。好適な二価の基は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CF}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2)_m-$ 及び $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (式中、 m 及び n は 1 ~ 10 である) を含む。

本発明に使用される必須のジ酸無水物が 6FDA である場合、本発明に於いて α 、 ω -ジアミノシロキサンの使用はジグリム、THF または MEK 中の所望の溶解性を得るのに重要である。また、シロキサンジアミンは、特に m が約 5 以上の整数、好ましくは約 7 以上の整数である時に、低温に於けるポリイミドシロキサンの可撓性またはレジリエンスを与える。 m が約 50 以上の場合には、ジアミノシロキサンのポリイミドシロキサン中への混入は、それが不可能でないとしても難しくなる。共重合のための二成分溶媒系 (dual solvent system) (一つの極性溶媒及び一つの高極性溶媒) を使用しなくてはならないことがある。一般に、 α 、 ω -ジアミノシロキサン及び α 、 ω -ジ酸無水物シロキサンの使用は本発明に於いて交換し得

る。しかしながら、高ガラス転移温度のポリイミドシロキサンをつくるためには、全ジ酸無水物中のジ酸無水物の混合物のモル%は最大にすべきである。それ故、6FDA及びその混合物と有機ジアミン及び α , ω -ジアミノシロキサンとの組合せを使用することが更に望ましい。

本発明の実施のため、シロキサンジアミンに代えて、またはそれらに加えて混入し得るシロキサンジ酸無水物は、次式を有し得る。



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は独立に1~12個の炭素原子の置換もしくは無置換の脂肪族の一価の基または6~10個の炭素原子の置換もしくは無置換の一価の基である。)

好適な基は、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CF}_3$ 、

$-\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 及び $-\text{C}_6\text{H}_5$ を含む。

Rは上記の型の三価の基である。好適な三価の基は、



を含む。

6FDA以外のジ酸無水物が使用される場合には、種々の溶媒中のそれらの溶解性、ガラス転移温度及び熱安定性はこれらのコモノマーの化学的性質に応じて変化する。例えば、シロキサンジ酸無水物が6FDAの存在下で混入される場合には、ポリマーの溶解性は増大し、一方ガラス転移温度及び熱安定性は低下される。従って、用途の要件に応じて、シロキサンジ酸無水物の混入が不利になることがある。一方、PMDAの如き有機ジ酸無水物が5モル%未満の少量で添加される場合に

は、得られる6FDA含有ポリイミドシロキサンは依然として例えばNMP中の所望の溶解性を有している。PMDAの混入は得られる6FDA含有ポリイミドシロキサンのガラス転移温度及び熱安定性を増大することができ、それ故押出成形用途または射出成形用途に一層有利な生成物を与え得る。しかしながら、6FDA含有ポリイミドシロキサン中に少量のPMDAを含むと生成ポリマーはジグライム、THFまたはMEKの如き溶媒に不溶性になることがあり、被覆物としてのそれらの用途は、例えば感熱性の電気装置または基材に於いて制限される。

可溶性ポリイミドシロキサンの製造方法

有機ジアミンと有機ジ酸無水物との反応の化学は公知となっているが、シロキサンコモノマーの存在下のポリイミドシロキサンの調製は時として特別な技術を要することがある。例えば、シロキサンモノマーの反覆単位mが一層大きい(即ち $>20 \sim 40$)の場合には、二成分溶媒系、即ち極性溶媒のみならず一層極性がない溶媒からなる

溶媒系を使用することが望ましいことがある(例えばマクグラス(McGrath)ら著、Polymer Preprints、27巻、2号、1986年、403頁を参照のこと)。また、可溶性ポリイミドを製造する実施に於いて、ポリイミドはポリアミド酸が可溶性ではない所定の溶媒に可溶性である場合には一工程重合法、即ち一工程法と称される同時のイミド化及び重縮合法によりポリイミドを直接調製し得ることが知られている。この操作は、特に被覆物用の所望のポリマー溶液が、ポリアミド酸が可溶性ではない所定の溶媒からつくられる必要がある時に、有利であり得る。同時のイミド化及び重縮合に関する問題はイミド化工程中に生成される水の存在下に於けるポリアミド酸の解重合が極めて奇醜であり得ることである。理論的には、解重合はジカルボン酸及びアミノ化合物を生成するので、不可逆的なプロセスになり得る。カルボン酸は、室温に於けるジ酸無水物とアミノ化合物との殆ど瞬時の反応に較べて極めて高温でアミノ化合物と反応する。ポリアミド酸の解重合は高温で

極めて苛酷になり得る。この一工程法は、ポリアミド酸及びイミド化ポリマーの両者が可溶性である良溶媒中で生成されたものに較べて極めて低い分子量をもつポリイミドシロキサンをしばしば生成し、そこで二工程方法が使用される。二工程法は極めて高分子量のポリアミド酸を生じる低温重縮合工程及びイミド化しついでイミド化から生じた水を除去する非常に速い加熱工程を用いる。

二工程法は一層大きい熱安定性及び機械強度、特に一層大きい破断点伸びを有する一層高い分子量の物質を生成する。二工程法の重縮合温度は60℃以下、好ましくは室温以下にすべきである。イミド化は90℃～180℃の温度または溶媒の還流温度で行ない得る。イミド化に望ましい溶媒の沸点が160℃以下である場合には、脱水剤及び/または塩基触媒の使用が望ましい。好適な脱水剤は無水酢酸である。触媒はピリジンの如き三級アミンである。無水酢酸が使用される場合には、イミド化を完結するのに一層低いイミド化温度が使用し得る。更にまた、水との共沸剤が反応器に

添加し得る。トルエンの如き共沸剤の使用は反応器中に存在する水の除去を容易にしポリアミド酸の解重合を最小にする。共沸剤が使用される場合には、新しい共沸剤の連続的な回収が冷却器の下にディーン・スターク (Dean Stark) トラップを用いることにより達成し得る。

ポリイミドシロキサンの製造に於いて、重縮合度は良好な熱的性質及び機械的性質を得るのに重要である。高分子量ポリイミドをつくるための反応時間は、 α , ω -ジアミノシロキサンまたはジ酸無水物シロキサンの反応性が通常有機モノマーより低いという事実により、ポリイミドをつくるのに必要とされる反応時間よりも通常数倍長い。一般に、高分子量シロキサンモノマーは極性溶媒中で有機モノマーよりも極めて遅く反応する。従って、ポリイミドシロキサンのマイクロ構造は有機モノマー対シロキサンモノマーのモル比（またはモノマーの組成）のみならず重縮合中のこれらのモノマーの添加順序にも依存することがまた予想し得る。例えば、高分子量 α , ω -ジアミノシロ

キサンが使用される場合には、有機ジアミンの存在なしで有機ジ酸無水物をまず反応させることが有利であることが時として見られる。この操作は二成分溶媒系を使用する必要を解消するのみならず、一層一様で、しかも調節可能なポリイミドブロックの大きさ及び分布をもたらし得る。同じ化学処理によるが異なる添加順序（即ち、全モノマーを一括に溶媒中に一度に添加する）で調製されたポリイミドシロキサンに較べて、一層一様で、しかも調節されたイミドの大きさ及び分布をもつポリイミドシロキサンはシロキサンに似た溶媒または非極性溶媒に対して一層可溶性の特性を有している。一方、ポリイミドシロキサンはイミドブロックの同じ平均分子量を有するが、広い分子量分布を有するとジグライムまたはTHFに一層可溶性でなくなる。

種々の用途の適当な要件に応じて、ポリイミドシロキサンをそれらの組成により設計し得るが、またモノマー添加順序によりそれらのマイクロ構造を有利に調節し得る。

本発明の重合に使用し得る溶媒はフェノール溶媒、N, N-ジアルキル化カルボキシルアミド溶媒及びモノアルキル化もしくはジアルキル化エーテル系溶媒である。フェノール溶媒の例はフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-フルオロフェノール、2, 4, 6-トリブロモフェノールであり、N, N-ジアルキル化カルボキシルアミド溶媒の例はN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、NMPであり、エーテル系溶媒はテトラヒドロフラン (THF) またはジグライムである。また種々のポリイミド特許に普通記載されているスルホラン、ジメチルスルホキシド及びp-ジクロロベンゼンのような塩素化ベンゼンの如きその他の溶媒が使用し得る。

また、特にイミドブロックのガラス転移温度が約200℃より低いか、または大きい比率 (>25%) のシロキサンモノマーが使用される場合には、ポリイミドシロキサンが溶融重合法で調製し得る。実際には、溶融重縮合は、イミド化が出口

ノズルに近く位置されるベント式帯域を用いて行ない得る押出機中で行ない得る。

高分子ポリイミドシロキサンを得るには、一種以上のジ酸無水物成分の合計モル数が一種以上のジアミン成分の合計モル数と等しくすべきである。分子量を低下するには、ジ酸無水物成分、ジアミン成分の過剰量または少量の一官能化合物が使用し得る。

シロキサンモノマーがジアミンである場合、使用されるシロキサンジアミン各1モルに対してnモルの有機ジアミンが使用されると仮定する。その時、 $n+1$ モルの有機ジ酸無水物が使用される。

シロキサンモノマーがジ酸無水物である場合、使用されるシロキサンジ酸無水物各1モルに対してnモルの有機ジ酸無水物が使用されると仮定する。その時、 $n+1$ の有機ジアミンが使用されなければならない。

上記の場合に於いて、nは0.01より大きく40以下、好ましくは20以下の値を有する。

0.01 \leq n \leq 0.1の場合、ポリイミドシロキサ

ンは弾性またはゴムの性質を示し、注封用途、封入用途及びシール用途に有用である。特に、架橋性の弾性ポリイミドシロキサンは前記の用途に於いて至大な価値を有する。0.1 \leq n \leq 10の場合、熱可塑性の弾性の性質をもつポリイミドシロキサンが得られる。これらの物質は、ワイヤー、ケーブル、射出成形用途及び保護被覆用途に有用である。10 \leq n \leq 40の場合、非常に高強度で硬質の熱可塑性プラスチックが生成され、これらは成形用途及び被覆用途に有用である。

硬化性ポリイミドシロキサン

上記の可溶性ポリイミドシロキサンは多くの価値のある性質及び用途を有している。しかしながら、それらの用途、特に一層高い耐薬品性及び耐クリープ性が望ましいか、または重要である領域には制限がある。例えば、殆どのポリイミドシロキサンは、それらのシロキサン含量が30～40%を越える時、限られた耐作動液または耐ジェット燃料を示す。この弱点はフッ素化合物をそれらの骨格構造、特にシロキサンプロック中に混入

することにより大巾に減少し得るとしても、一層大きい耐溶剤性及び耐クリープ性を得るためにはこれらのフッ素化ポリイミドシロキサンを熱硬化性に変換することが更に一層望ましい。一般に、架橋性ポリイミドシロキサンがアクリル官能基を有している場合には熱的方法または光による方法のいずれかで硬化し得る。感光性または光硬化性ポリイミドシロキサンはマイクロチップまたは集積回路工業に於けるパターン化 (patterning) 用途に特に価値がある。

更にまた、これらの新規な硬化性ポリイミドシロキサン並びに可溶性ポリイミドシロキサンは電気工業及びマイクロ電子工業に於いてパッシベーション層、 α 粒子バリヤー、電子ビームパターン化、イオンインプラントマスクまたは層間誘電体に用途があり得る。

本発明のポリイミドシロキサンは架橋し得る官能基を有する反応体またはポリマーの生成後に架橋性基で適当に変性し得る中間官能基を有する反応体の導入により硬化性にし得る。必要とされる

官能基は好適なジアミン及び/またはシロキサン化合物の使用により本発明のポリマー中に混入し得る。

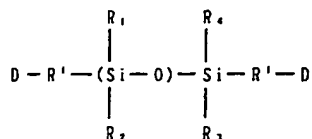
ジアミン化合物はポリイミドシロキサン鎖中に非対称構造を与えるジアミンの可溶性ポリマーについて記載された特性を有する。更にジアミンは、下記的一般式を有する。



(式中、Arは芳香族基であり、R^{*}はヒドロキシル、ヒドロチオールまたはカルボキシル基、好ましくはヒドロキシル基またはカルボキシル基である。)

これらの化合物の代表例は、例えば3,5-ジアミノ安息香酸及び3,5-ジアミノフェノール等である。

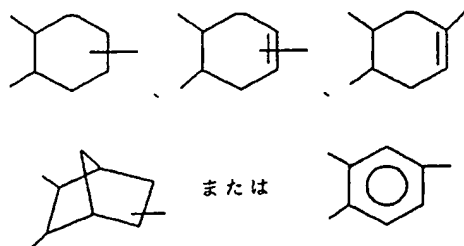
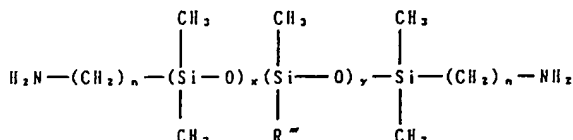
官能化シロキサンジアミンまたはジ酸無水物は下記の一般構造式を有する。



(式中、Dはアミノ基または酸無水物基のいずれかであり、R'は前記の如き二価の基R'または三価の基Rである。)

Dが酸無水物基である場合、R₁、R₂、R₃及びR₄の一つ以上がハロゲン、ハイドライド(H)、ビニル基またはヒドロキシル基であり得、Dがアミノ基である時にはビニルまたはヒドロキシルであり得る以外は、R₁基、R₂基、R₃基及びR₄基は前記のとおりである。

官能化シロキサン α 、 ω -ジアミノ化合物の例は下記のものであり得る。



であり、

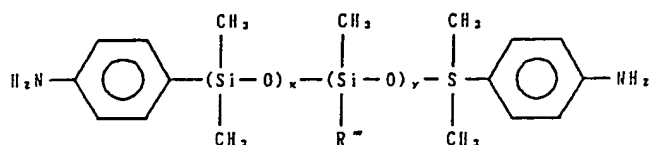
R'はハイドライド(H)、ヒドロキシル基、ハロゲン及びビニル基、好ましくはH及びビニル基であり、x及びyは上記と同じ意味を有する)

硬化性ポリイミドシロキサンの製造方法

可溶性ポリイミドシロキサンをつくる操作は一般には次のとおりである。

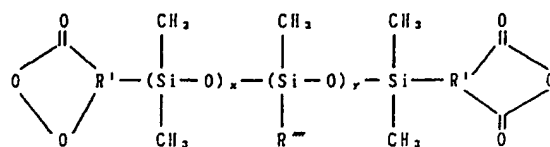
モノマーは一般にはNMPまたはジグリム、の如き適当な溶媒中で共重合される。ついで、上記の官能基の少なくとも一種を有する十分にイミド化されたポリイミドシロキサンはアセチレン含有化合物、エチレン含有化合物、またはアクリル含有化合物と更に反応させられるか、あるいはグ

または



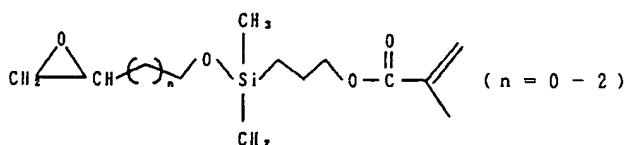
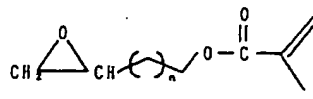
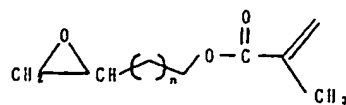
(式中、nは2~6、好ましくは3及び4の整数であり、R'はビニル基またはヒドロキシル基であり、x+y=1~100、好ましくは4~40であり、yは1~15、好ましくは1~5の整数である)

官能化ジ酸無水物の例は、下記のとおりである。

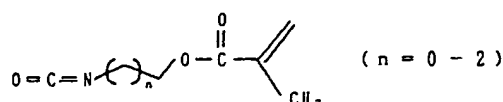


(式中、R'は

ラフト化され本発明に所望な最終生成物を得る。グラフト化反応は非反応性溶媒、好ましくはジグリム、THFまたはMEKで行なわれることが好ましい。官能化ポリイミドシロキサンに選ばれ得る多くの種々の官能基があるので、本発明に所望なグラフト化反応はそれによって代えられる必要がある。例えば、カルボキシルまたはヒドロキシル含有ポリイミドシロキサンがまず調製される場合には、アクリル基のグラフト化は、



の如きエポキシ含有アクリレート、または

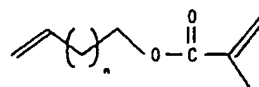


の如きイソシアネート含有アクリレートのいずれかを使用することにより行ない得る。

ポリイミドシロキサン中の官能基がシロキサンプロック中に位置される場合には、グラフト化反応はヒドロシリル化反応または縮合反応のいずれか

を用いて行ない得る。例えば、 $\begin{pmatrix} CH_3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ H \end{pmatrix}_n$ 基が

ポリイミドシロキサン中に存在する場合には、グラフト化はヒドロシリル化、即ち白金触媒の如き触媒の存在下のビニル基とSi-H基との反応により行ない得る。従って、下記の式の化合物のグラフト化はアクリレート含有ポリイミドシロキサンをもたらす。



一方、-OH基またはエポキシ基がポリイミドシロキサン中に存在する場合には、グラフト化は縮合反応により行ない得る。例えばイソシアネート含有アクリレートまたはアクリル酸もしくはメタクリル酸とポリイミドシロキサンのヒドロキシル基またはエポキシ基との反応は、本発明に所望のアクリル含有ポリイミドシロキサンをもたらす得る。またアセチレン含有化合物がカルボキシル官能基、エポキシ官能基またはイソシアネート官能基を有する場合には、その化合物が-OH基またはカルボキシル基を夫々有するポリイミドシロキサンにグラフト化し得ることが明らかである。

エチレン基がポリイミドシロキサンのシロキサンプロック中に存在する場合には、それはそのまま使用され、更に遊離基架橋反応により熱的に硬化されてもよく、あるいは更にアクリル基またはアセチレン基のいずれかを有するポリイミドシロ

キサンに変えられてもよい。しかしながら、この種のグラフト化反応は適当な薬品がないため行ない難い。

イミドブロック中に存在する官能基をもつ官能化ポリイミドシロキサンを調製するには、OH含有ジアミノ化合物または-COOH含有ジアミノ化合物を用いて開始することが好ましい。一方、この種のシロキサンモノマーは通常容易に入手し得ない。エポキシ、水素化ケイ素基、またはケイ素ヒドロキシル基の混入は、 α 、 ω -ジアミノシロキサンまたは α 、 ω -ジ酸無水物シロキサンと環状ケイ素エポキシ化合物、水素化ケイ素化合物またはケイ素ヒドロキシ化合物との平衡化により行ない得る。いずれにしても、所望のポリイミドシロキサンを製造するにはアクリル性、エチレン性またはアセチレン性のジアミノ化合物もしくはジ酸無水物化合物を使用するよりもアクリル基、エチレン基またはアセチレン基をグラフト化することが好ましい。これは高温でのポリイミドシロキサンのイミド化（溶媒中約160～170℃で

2時間）中のこれらの官能基の熱による架橋反応を避けるためである。上記の官能基による充分イミド化されたポリイミドシロキサンのグラフト化反応は一般に非常に低い温度で行ない得る。例えば、ヒドロシリル化は白金触媒の存在下で25℃程度の低い温度で行ない得る。OH基またはカルボキシル基とエポキシ基との間の縮合は触媒として三級アミンの存在下で120℃以下の温度で数時間以内で行なうことができ、一方、OH基またはカルボキシル基とイソシアネート基との間の反応は更に低い温度（室温～80℃）を必要とする。

溶媒から反応生成物を単離する必要を避けるため、被覆操作に許容し得る溶媒中でグラフト化反応を行なうことが望ましい。これらの種類の望ましい溶媒はジグライムまたはMEKの如き低燃性及び/または低毒性の溶媒である。後者は低沸点であるので被覆工業に広く使用されている。

本明細書中、ハロゲンハロゲンハロゲンはフッ素、塩素、臭素及びヨウ素を云うが、好ましくはフッ素及び塩素を云う。芳香族化合物は一般に炭化水素芳香族化合

物を云う。

以下の実施例及び明細書中、特にことわらない限り部は重量部であり温度は℃である。

実施例

例 1

150 ml のエーレンマイヤーフラスコ中に 2, 2-3', 4'-6FDA 4.42 g 及び 1-メチル-2-ピロリジノン (NMP) 25 ml を仕込んだ混合物を磁気攪拌機で 30 分混合した。ついで p, p'-オキシジアニリン (ODA) 2.0 g を添加し反応を 16 時間行なった。生成溶液をテフロン型中で 145℃±5℃で 4 時間ついで 250℃で 0.5 時間注型した。脆いフィルムが得られた。生成物を式 (FO) で示した。

例 2

2, 2-3', 4'-6FDA 4.42 g 及び 2, 4-トリルジアミン (2, 4-TDA と称する) 1.22 g を用いて例 1 を繰り返した。生成物は脆いフィルムを形成した。生成物を式 (FT) で示した。

にシロキサン G_{1.75} 4.13 g と 2 時間反応させ、ついで 2, 2-3', 4'-6FDA 2.22 g と更に 2 時間反応させ、最後に 2, 4-TDA 1.22 g と 16 時間反応させることにより例 3 を繰り返した。得られる生成物は可撓性フィルムを形成した。生成物を式 ((F1/3 B' 2/3 T)₂G_{1.75}) で示した。

例 6

2, 2-3', 4'-6FDA 2.96 g、3, 3', 4, 4'-BPDA 1.96 g、G_{1.75} 2.75 g 及び 2, 4-TDA 1.22 g を用いて例 5 を繰り返した。反応生成物は可撓性フィルムを形成し、(F 1/2 B' 1/2 T)₂G_{1.75} として示した。

例 7

2, 2-3', 4'-6FDA 2.96 g、G_{1.75} 4.13 g、4, 4'-ODPA (オキシジフタル酸無水物) 4.14 g 及び 2, 4-TDA 1.83 g を用いて例 3 を繰り返した。得られた生成物は可撓性フィルムを形成した。生成物を式 ((F1/3 O2/3 T)₂G_{1.75}) で示した。

例 3

150 ml のエーレンマイヤーフラスコ中に 2, 2-3', 4'-6FDA 4.44 g 及び N-メチルピロリドン (NMP) 25 ml を仕込んだ。混合物を磁気攪拌機で 30 分混合した。ついでシロキサン G_{1.75} 1.65 g を混合物に添加し、反応を 2 時間続けた。ついで 2, 4-トリルジアミン (2, 4-TDA と称する) 0.976 g を添加し反応を 16 時間行なった。生成溶液をテフロン型中 145℃±5℃で 4 時間、ついで 250℃で 0.5 時間注型した。可撓性フィルムが得られた。生成物を式 ((FT)₂G_{1.75}) で示した。

例 4

2, 2-3', 4'-6FDA 4.41 g、シロキサン G_{1.75} 2.48 g 及び 2, 4-TDA 0.842 g を用いて例 3 を繰り返した。得られた生成物は可撓性フィルムであった。生成物を式 ((FT)_{2.5}G_{1.75}) で示した。

例 5

3, 3', 4, 4'-BPDA 2.94 g を最初

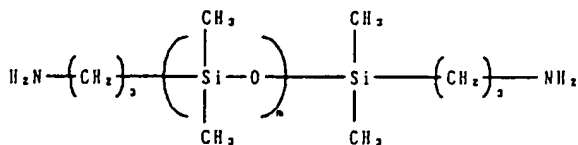
例 8

2, 2-3', 4'-6FDA 1.31 g、3, 3', 4, 4'-BTDA 1.90 g、シロキサン G_{1.75} 2.43 g 及び 2, 4-TDA 0.722 g を用いて例 3 を繰り返した。得られる生成物は可撓性フィルムを形成した。生成物を式 ((F1/3 B2/3 T)₂G_{1.75}) で示した。

例 9

4, 4'-ODPA 12.91 g、G_{1.75} 10 g 及び 2, 4-TDA 3.634 g を用いて例 5 を繰り返した。得られる生成物は可撓性フィルムを形成した。生成物を式 (OT)_{2.5}G_{1.75} で示した。

上記の例に於いて、G_mは



(式中、m は、表 1 中例えば G_{1.75} として示されるように反復単位の数を示す)

を有する。

溶解性に関する試験

ジグライム 3 ml 中に、試料約 0.3 g を仕込み、
ついで 70 ~ 約 90 °C に 2 ~ 16 時間加熱した。
溶解性を記録し、表 1 に表示する。

表 1

6FDA 含有ポリイミドシロキサンの溶解性

例番号	組 成	溶解性/ジグライム
1	(FO) _n	有
2	(FT) _n	有
3	(FT) ₂ G _{0.75}	有
4	(FT) _{2.25} G _{0.75}	有
5	(F _{1/2} B' _{1/2} T) ₂ G _{0.75}	有
6	(F _{1/2} B' _{1/2} T) ₂ G _{0.75}	有
7	(F _{1/2} O _{2/2} T) ₂ G _{0.75}	有
8	(F _{1/2} B _{2/2} T) ₂ G _{0.75}	無
9	(OT) _{2.25} G _{0.75}	有

上記の例の生成物の幾つかを熱重量分析器中で

窒素雰囲気中 400 °C の温度に 1 時間さらした。
重量損失を測定し表 2 に示す。

表 2

例番号	重量損失 (%)
2 (対照)	9.0
6	4.2
7	6.5
9 (対照)	10.3

THF またはジグライムの如き、低沸点の非極性溶媒中の本発明のポリイミドシロキサンの溶解性はポリイミドシロキサン中のシロキサン成分の比率の関数であり、またシロキサンプロックの大きさの関数である。

本発明のポリイミドシロキサンはマイクロ電子工業に於いて種々の用途に有用である。このような用途は被覆物の形態で誘電体として、及び/または半導体及び薄膜ハイブリッド用バッシベーションとしての用途を含む。ポリイミドシロキサン

の被覆物は下記の領域に於いて半導体装置の製作に使用し得る。a) 保護上塗として、b) 多重レベル装置用の層間誘電体として、c) α 粒子バリアーとして、及び d) ノンインプラントマスクとして。

これらの用途はリー (Lee) 及びクレイグ (Craig) 著 "Polymer Materials for Electronic Applications" (ACS Symposium, Ser. 184, 108 頁) に詳細に記載されている。

本発明のポリイミドシロキサンのその他の用途はワイヤー及びケーブルの被覆物、繊維及びフィルム、及び成形品及び押出成形品を含む。

手続補正書 (方式)

平成 年 1991 年 6 月 9 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 平成 1 年特許願第 30911 号
2. 発明の名称 新規な可溶性ポリイミドシロキサン及びそれらの製造方法並びに使用方法
3. 補正をする者 出 願 人
名 称 オクシデンタル ケミカル
コーポレーション
4. 代 理 人
住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号
電話 (代) 211-8741
氏 名 (5995) 弁理士 中 村 稔
5. 補正命令の日付 平成 1 年 5 月 30 日
6. 補正の対象 明 細 書
7. 補正の内容 別紙の通り

方式 古川 明書に最初に添付した明細書の淨書
密 査 (内容に変更なし)